

**POROUS SILICA**

**Publication number:** JP2001118841

**Publication date:** 2001-04-27

**Inventor:** HANABATAKE HIROYUKI; IOKA TAKAAKI

**Applicant:** ASAHI CHEMICAL CORP

**Classification:**

**- international:** *H01L21/768; C01B33/00; H01L21/283; H01L21/316;  
H01L23/522; H01L21/70; C01B33/00; H01L21/02;  
H01L23/52; (IPC1-7): H01L21/316; C01B33/00;  
H01L21/283*

**- European:**

**Application number:** JP19990300720 19991022

**Priority number(s):** JP19990300720 19991022

**Report a data error here**

**Abstract of JP2001118841**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a thin porous silica film having a superior mechanical strength.  
**SOLUTION:** A thin porous silica film is composed of porous silica having high porosity, contains pores having nanometer-size diameters, and contains a specific amount of residual organic polymer or its modified product in its structure.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-118841

(P2001-118841A)

(43) 公開日 平成13年4月27日 (2001. 4. 27)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I            | テーマコード*(参考) |
|---------------------------|------|----------------|-------------|
| H 0 1 L 21/316            |      | H 0 1 L 21/316 | G 4 G 0 7 2 |
| C 0 1 B 33/00             |      | C 0 1 B 33/00  | 4 M 1 0 4   |
| H 0 1 L 21/283            |      | H 0 1 L 21/283 | P 5 F 0 3 3 |
| 21/768                    |      | 21/90          | S 5 F 0 5 8 |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

|           |                            |          |  |
|-----------|----------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平11-300720               | (71) 出願人 | 000000033<br>旭化成株式会社<br>大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 |
| (22) 出願日  | 平成11年10月22日 (1999. 10. 22) | (72) 発明者 | 花畑 博之<br>静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内          |
|           |                            | (72) 発明者 | 井岡 崇明<br>静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内          |
|           |                            | (74) 代理人 | 100103436<br>弁理士 武井 英夫 (外3名)               |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔性シリカ

(57) 【要約】

【課題】 機械的強度の優れた多孔性シリカ薄膜を提供する。

【解決手段】 多孔性シリカの空孔率が高く、空孔径がナノメートルサイズであり、さらに構造中に特定量の有機ポリマーまたはその変性物が残存する多孔性シリカ薄膜。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルコキシシラン類の加水分解・縮合反応により得られるシリカと有機ポリマーとの複合体から有機ポリマーを除去して得られる多孔性シリカ薄膜であって、シリカ内の有機物由来の残留物が3～15重量%であり、その空孔率が30～80%、最大孔径が50nm以下であることを特徴とする多孔性シリカ薄膜。

【請求項2】 空孔率が40～70%であることを特徴とする請求項1に記載の多孔性シリカ薄膜。

【請求項3】 膜厚が10μm以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の多孔性シリカ薄膜。

【請求項4】 複数の絶縁層およびその上に形成された配線を包含し、該絶縁層の少なくとも1層が請求項1～3のいずれかに記載の多孔性シリカ薄膜より構成されることを特徴とする多層配線構造体。

【請求項5】 請求項4記載の多層配線構造体を包含してなる半導体素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、絶縁薄膜用の多孔性シリカ薄膜に関するものであって、さらに詳しくは、低密度の多孔性シリカの細孔が均一で、密着性および機械的強度に著しく優れた絶縁薄膜用の多孔性シリカ薄膜およびその用途に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 多孔性のシリカは軽量、耐熱性などの優れた特性を有するために、構造材料、触媒担体、光学材料などに幅広く用いられている。例えば近年、多孔性のシリカは誘電率を低くできる、という点から期待を集めている。LSIをはじめとする半導体素子の多層配線構造体用の絶縁薄膜素材としては、従来緻密なシリカ膜が一般的に用いられてきた。しかし近年、LSIの配線密度は微細化の一途をたどっており、これに伴って基板上の隣接する配線間の距離が狭まっている。この場合に、絶縁体の誘電率が高いと配線間の静電容量が増大し、その結果配線を通じて伝達される電気信号の遅延が顕著となるため、問題となっている。このような問題を解決するため、多層配線構造体用の絶縁膜の素材として、誘電率のより低い物質が強く求められている。ここで、多孔性のシリカは比誘電率が1である空気との複合体であるため、比誘電率をシリカ自身の4.0～4.5よりも大幅に低下させることができ、しかも緻密なシリカ膜と同等の加工性、耐熱性をもつために理想的な絶縁膜材料として注目されている。

【0003】 多孔性のシリカとして代表的なものにシリカキセロゲルやシリカエアロゲルなどがあげられる。これらの素材は、ゾルーゲル反応により製造される。ここでゾルーゲル反応とは、ゾルと呼ばれる粒子が液体に分散したコロイド状のものを中間体として固体状のゲルに変化させる反応である。シリカの場合は、例えばアルコ

2

キシシラン化合物を原料とすると、その加水分解および縮合反応により得られる架橋構造体の粒子が溶媒に分散したものがゾルであり、さらに粒子が加水分解及び縮合反応をおこない溶媒を含んだ固体ネットワークを形成した状態がゲルである。そして、ゲルから溶媒を取り去ると固体ネットワークのみが残ったキセロゲル構造を示すシリカキセロゲルが製造できる。

【0004】 シリカキセロゲルの薄膜形成の例としては、特開平7-257918号公報に開示されているように、ゾルであるシリカ前駆体の塗布液を一旦調製し、引き続きスプレーコーティング、浸漬コーティングまたはスピニングにより基板上に塗布し、厚さが数ミクロン以下の薄膜を形成する。そして、この薄膜をゲル化してシリカとした後、乾燥するとシリカキセロゲルが得られる。一方、シリカエアロゲルの場合には、シリカ中の溶媒を超臨界状態にして除去する点がシリカキセロゲルと異なるが、ゾルであるシリカ前駆体の塗布液を調製する点はシリカキセロゲルと同様である。

【0005】 さらにシリカキセロゲル薄膜の形成例として、米国特許第5807607号明細書および米国特許第5900879号明細書には、ゾルであるシリカ前駆体を塗布液とする場合に、調製時の溶液中にグリセロールなどの特定の溶媒を含有させることによって、その後のゲル化や溶媒除去を経て得られるシリカキセロゲルの孔径および孔径分布を制御し、多孔体の機械的強度を向上させようとする方法が開示されている。しかし、この例では、溶媒に低沸点溶媒を用いているために、孔が形成される時の溶媒の除去が急激に起こり、そこに発生した毛細管力に対して、孔を取り巻く壁部分が追従できず、その結果孔の収縮が起こってしまう。そのため、孔がつぶれたり、孔のまわりにミクロクラックが発生し、ここに外的応力がかかると、ここが応力の集中心として働くため、結局、シリカキセロゲルは十分な機械的強度が発現されない、といった問題が生じている。

【0006】 溶媒の除去速度を極端に遅くすることは可能であるが、この場合にはシリカキセロゲルを得るのに多大の時間を必要とするので生産性に問題を生じる。上述したような低沸点溶媒における問題点を改善する手段として、例えば低沸点溶媒の代わりに有機ポリマーを用いて孔の周りにおける流体の除去をできるだけ遅くして毛細管力を軽減しようとする試みがある。有機ポリマーを使うと、溶媒揮発速度や雰囲気厳密にコントロールする必要がない、などの利点もある。

【0007】 例えば、特開平4-285081号公報には、アルコキシシランのゾルーゲル反応を特定の有機ポリマーを共存させておこない、一旦シリカゲル/有機ポリマー複合体を製造し、その後で有機ポリマーを除去して、均一な孔径を有する多孔性シリカを得る方法が開示されている。特開平5-85762号公報やWO99/03926公開パンフレットにも、アルコキシシラン/

(3)

3

有機ポリマー混合系から、誘電率が極めて低く、均一細孔および良好な孔径分布を持った多孔体を得ようとする方法が開示されている。また特開平9-315812号公報には、シリカ微粒子と特定のアルコキシシランおよびその加水分解物からなる塗布液を用いて、絶縁薄膜の密着性や機械的強度等の特性の改善を試みた例が開示されている。さらに、特開平10-25359号公報、および特公平7-88239号公報には、アルコキシシランを含む金属アルコキシドのオリゴマー中に有機高分子微粒子を分散させてゲルを生成した後、有機高分子微粒子を焼成除去して、細孔系を制御した多孔体を得る方法も報告されている。

【0008】しかしながら、これらの方法でも実用上満足できるような密着力や機械的強度は発現されていない状況にある。さらに、特開平9-169845号公報には、有機トリアルコキシシランを原料とし、ゾル化反応における水分量と反応温度との制御により、バルク状のシリカ膜の硬度、密着性を改善しようとする試みがある。しかし、この製造法では、高密度な、すなわち高誘電率なシリカ体しか得られず、さらに孔径や孔径分布の制御という概念が全くないので、多孔体の密着性や機械的強度を向上させることは極めて困難である。特公平8-29952号公報には、均一系で有機高分子を添加する方法が開示されているが、ゲル化の時点で系内が相分離するので、この場合にはサブミクロンオーダーの孔しか得られず、やはりこの場合にも十分な機械的強度の発現は困難である。

【0009】シリカ以外の金属酸化物を添加して、多孔体の機械的強度などを改善しようとする試みがある。特開平7-185306号公報には、アルコキシシランと珪素以外の金属アルコキシド、ハロゲン化物の加水分解によりアルコゲルを得、次いで生成アルコゲルを超臨界乾燥してエアロゲルを得る製法によって、その耐湿性や機械的強度を改善する方法が開示されている。しかし、このようなシリカ以外の金属アルコキシド、ハロゲン化物を用いた場合、これらの原料または／および加水分解・縮合物がゾル-ゲル反応中における溶解性に乏しいために、系内が大粒径の粒子からなるスラリーになったり、沈殿物が生成したりする場合もあり、いずれにしても不均質ゲルしか得られない。その結果、前述の有機ポリマー微粒子を添加した場合と同様な理由で、絶縁膜用として適さない。以上の記述より明らかなように、誘電率が低く、密着力および機械的強度が高い、半導体素子の多層配線構造体用の絶縁薄膜は得られていなかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題を解決するものであって、多孔性シリカゲル薄膜の誘電率が低く、空孔の最大孔径が50nm以下であり、密着力および機械的強度に著しく優れた、絶縁薄膜用の多孔性シリカ薄膜を提供する。

4

【0011】

【課題を解決するための手段】上記の問題点を解決すべく、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、特定の空孔率を有する多孔性シリカ薄膜において、空孔サイズがナノメートルサイズの細孔を有し、さらに構造中に、比誘電率を損なわない程度に、特定の化学構造を有する有機ポリマーおよび／またはポリマー由来の変性有機物を特定量含有することで、密着力や機械的強度に著しく優れた絶縁膜材料が得られることを見出し、本発明を完成するにいたった。したがって、本発明の目的は、30~80%の空孔率を有し誘電率が低く、最大孔径が50nm以下であり細孔分布が狭く、密着力や機械的強度に著しく優れた絶縁膜材料およびその用途を提供することにある。

【0012】本発明の上記およびその他の諸目的、諸特性ならびに諸利益は、以下に述べる詳細な説明から明らかになる。本発明の理解を容易にするために、本発明の基本的諸特徴および好ましい態様を列挙する。

1. アルコキシシラン類の加水分解・縮合反応により得られるシリカと有機ポリマーとの複合体から有機ポリマーを除去して得られる多孔性シリカ薄膜であって、ゲル内の有機ポリマー由来の残留物が3~15重量%であり、その空孔率が30~80%、最大孔径が50nm以下であることを特徴とする多孔性シリカ薄膜。

2. 空孔率が40~70%であることを特徴とする前記1.の多孔性シリカ薄膜。

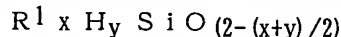
3. 膜厚が10μm以下であることを特徴とする前記

1.または2.の多孔性シリカ薄膜。

4. 複数の絶縁層およびその上に形成された配線を包含し、該絶縁層の少なくとも1層が前記1.~3.の多孔性シリカ薄膜より構成されてなることを特徴とする多層配線構造体。

5. 前記4.記載の多層配線構造体を包含してなる半導体素子。

【0013】以下、本発明を詳細に説明する。尚、本明細書中で用いられるシリカとは、珪素酸化物(SiO<sub>2</sub>)のほかに珪素上に炭化水素や水素原子を有する次の構造式で表されるものを含む。



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1~8の直鎖状、分岐状および環状アルキル基、またはアリール基を表し、0 ≤ x ≤ 2、yは0または1を表す。)

本発明で得られる多孔性シリカ薄膜の特徴は、まず30~80%の空孔率を有することである。本発明の効果がより顕著になる空孔率は40~70%である。シリカの化学構造にも依存するが、空孔率が30%以下であると比誘電率が高くなりすぎて、絶縁薄膜として適さない。逆に空孔率が80%を超えると密着力や機械的強度が実用レベルに達しない。

【0014】多孔性シリカの機械強度や密着力を上げる

5

ためには、多孔体に特有の孔の大きさおよび孔径分布を制御することが重要である。一般に多孔体中に大きな孔が存在すると、その部分が応力の集中するような欠損点として働いてしまうので、高機械的強度は発現されない。場合によっては、ミクロクラックの発生から構造自体の破壊へとつながり好ましくない。このような大孔径の空孔ができる原因はいろいろ考えられるが、粒径の大きなゾル同士が集合してゲル化した場合や、粒径の異なるゾル同士が集まってゲル化する場合には、ゾル粒子間の隙間が大空孔となりやすい。これに対して本発明の多孔性シリカゲル薄膜の場合には、ゾル粒子径が小さくかつ均一なために、最密充填化が可能であり、多孔体中に最大孔径が50 nm以下の細孔しか存在しない。したがって構造上応力が分散されるので、高機械的強度は損なわれ難い。機械的強度を上げる上で孔径の制御と同様に重要なものに、多孔体ゲル骨格の構造強化が挙げられる。文献「Sol-Gel Science (C. J. Brinker & G. W. Scherer 著, Academic Press, 1990年発行)」によれば、シリカゲルの骨格強度はゲルの構成単位であるゾル粒子同士の結合強度に大きく左右される、と述べられている。

【0015】本発明の多孔性シリカ薄膜では、構造中の有機ポリマー含有率が3～15重量%であり、全体の誘電率を損なわずに、高密着力、高機械的強度の発現が達成される。高機械的強度が発現される理由については明確ではないが、シリカゾル粒子間の結合をシリカ末端基とポリマーとの直接的な化学結合によって、または両者間での水素結合によって、あるいは物理的な絡まりあいによって補強しているものと推定される。この効果は特定の化学構造を有するポリマーを用いることによって、後述するような300～500℃といった高温下でも損なわれることはない。薄膜中のポリマー量が3重量%以下であると、上の補強効果が発現されない。逆に15重量%を超えると、誘電率が高くなるので、絶縁薄膜として適さない。本発明の多孔性シリカ薄膜の特徴は実施例の項で詳述するが、一例として、有機ポリマーとして分子量500の片末端がメタクリレート基を有するポリエチレングリコールモノメタクリレートを用い、425℃で大部分のポリマーを除去して得られた厚さ1 μmの多孔性シリカ薄膜は、空孔率が53%で比誘電率が2.1、最大孔径が2.9 nmで、ポリマー残存量が5.2重量%であった。さらにその引っ張り強度は50 MPa（密着力は50 MPa以上）であった。

【0016】次に本発明である多孔性シリカ薄膜の製造法の具体例を示す。まず、本発明において用いることができるアルコキシシランの具体的な例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ（n-プロポキシ）シラン、テトラ（i-プロポキシ）シラン、テトラ（n-ブトキシ）シラン、テトラ（t-ブト

(4)

6

キシ）シラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビス（トリメトキシシリル）メタン、ビス（トリエトキシシリル）メタン、1, 2-ビス（トリメトキシシリル）エタン、1, 2-ビス（トリエトキシシリル）エタン、1, 4-ビス（トリメトキシシリル）ベンゼン、1, 4-ビス（トリエトキシシリル）ベンゼンなどが挙げられる。この中でも特に好ましいのがテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランである。アルコキシシラン類の部分加水分解物を原料としてもよい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合しても差し支えない。

【0017】さらに、得られるハイブリッド体薄膜や多孔性シリカ薄膜を改質するために、ケイ素原子上に2～3個の水素、アルキル基又はアリアル基を有するアルコキシシランを上記のアルコキシシラン類に混合することも可能である。例えば、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、フェニルジメチルエトキシシラン、ジフェニルメチルメトキシシラン、ジフェニルメチルエトキシシランなどが挙げられる。混合する量は、原料アルコキシシラン類の全モル数のうち80モル%以下となるようにする。80モル%を超えるとゲル化しない場合がある。

【0018】本発明における組成物に含まれる有機ポリマーとしては、シリカゾルとの相溶性が適度に良好で、かつゲルを膨潤させることができ、さらに後述するような加熱によって適度に分解除去または揮発除去しやすいポリマーが好適である。これに該当するポリマーとしては、分子内に少なくとも一つの重合官能基を有する脂肪族ポリマーや末端基が水酸基である脂肪族ポリマーが挙げられる。加熱により除去される程度が適度に制御されたポリマーのより好ましい例としては、ポリマー分子内に少なくとも1つの重合可能な官能基を有する脂肪族ポリマーが挙げられる。このポリマーでは、シリカ中に3次元網目構造および／またはグラフト構造を形成し、シリカとの物理的な絡まりあいが強固になったり、またはシリカ末端との化学結合または水素結合によって加熱によって除去され難くなる。一方、有機ポリマーの主鎖が易分解性の脂肪族ポリマーであるので、結局両者の効果が適度にバランスされて、最終的に多孔性シリカ薄膜内に、有機ポリマーの一部または加熱変生物として残存する。

(5)

7

【0019】重合可能な官能基としては、ビニル基、ビニリデン基、ビニレン基、グリシジル基、アリル基、アクリレート基、メタクリレート基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、イソシアネート基、アミノ基、イミノ基、ハロゲン基などが挙げられる。これらの官能基はポリマーの主鎖中にあっても末端にあっても側鎖にあってもよい。また、ポリマー鎖に直接結合していてもよいし、アルキレン基やエーテル基などのスペーサーを介して結合していてもよい。同一のポリマー分子が1種類の官能基を有していても、2種類以上の官能基を有していてもよい。上記した官能基の中でも、ビニル基、ヒドロキシ基、ビニリデン基、ビニレン基、グリシジル基、アリル基、アクリレート基、メタクリレート基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基が好適に用いられる。

【0020】以下、本発明で好適に用いられるポリマーの具体例を挙げるが、この中でアルキレンアルキレングリコールとは炭素数2以上のアルカンの同一炭素原子上に結合していない2個の水素原子をそれぞれ水酸基に置換して得られる2価アルコールを指す。(メタ)アクリレートとはメタクリレートとアクリレートの両方を指す。さらに、ジカルボン酸とは蓚酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などのカルボキシ基を2個有する有機酸を指す。末端にアクリレート基、メタクリレート基、ビニル基、グリシジル基などの重合可能な官能基をもつ脂肪族ポリエーテルの具体例としては、ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールアルキルエーテル(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールビニルエーテル、ポリアルキレングリコールジビニルエーテル、ポリアルキレングリコールアルキルエーテルビニルエーテル、ポリアルキレングリコールグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールアルキルエーテルグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0021】片末端あるいは両末端にアクリレート基、メタクリレート基、ビニル基、グリシジル基等の重合可能な官能基をもつポリカプロラク톤の例としては、ポリカプロラクトン(メタ)アクリレート、ポリカプロラクトンビニルエーテル、ポリカプロラクトングリシジルエーテル、ポリカプロラクトンビニルエステル、ポリカプロラクトングリシジルエステル、ポリカプロラクトンビニルエステル(メタ)アクリレート、ポリカプロラクトングリシジルエステル(メタ)アクリレート、ポリカプロラクトンビニルエステルビニルエーテル、ポリカプロラクトングリシジルエステルビニルエーテル、ポリカプロラクトンビニルエステルグリシジルエーテル、ポリカプロラクトングリシジルエステルグリシジルエーテル

8

などが挙げられる。

【0022】片末端あるいは両末端にアクリレート基、メタクリレート基、ビニル基、グリシジル基などの重合可能な官能基をもつ脂肪族ポリエステル例としては、ポリカプロラクトントリオールの(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリレート、ビニルエーテル、ジビニルエーテル、トリビニルエーテル、グリシジルエーテル、ジグリシジルエーテル、トリグリシジルエーテルやジカルボン酸とアルキレングリコールとの重合体が挙げられ、片末端あるいは両末端にアクリレート基、メタクリレート基、ビニル基、グリシジル基等の重合可能な官能基をもつ脂肪族ポリアルキレンカーボネートやジカルボン酸無水物の重合体であり、末端にアクリレート基、メタクリレート基、ビニル基、グリシジル基等の重合可能な官能基をもつ脂肪族ポリアンハイドライドなども含まれる。

【0023】これらのポリマーの中で、特に好適に用いられるポリマーとしては、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリエチレンアジペートモノメタクリレート、ポリエチレンカーボネートモノメタクリレートなどが挙げられる。更にポリマー末端基がヒドロキシ基である脂肪族ポリマーも好適である。脂肪族ポリエーテルの例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリペンタメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリジオキソラン、ポリジオキセパンなどのアルキレングリコール類を挙げることができる。

【0024】脂肪族ポリエステルの例としては、ポリグリコリド、ポリカプロラクトン、ポリカプロラクトンチリオール、ポリピバロラクトン等のヒドロキシカルボン酸の重縮合物やラク톤の開環重合物、およびポリエチレンオキサレート、ポリエチレンスクシネート、ポリエチレンアジペート、ポリエチレンセバケート、ポリプロピレンアジペート、ポリオキシジエチレンアジペート等のジカルボン酸とアルキレングリコールとの重縮合物、ならびにエポキシドと酸無水物との開環重合物で末端基がヒドロキシ基である脂肪族ポリエステルが挙げられる。脂肪族ポリカーボネートの例としては、ポリエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネート、ポリペンタメチレンカーボネート、ポリヘキサメチレンカーボネート等のポリカーボネートが挙げられる。

【0025】脂肪族ポリアンハイドライドの例としては、ポリマロニルオキシド、ポリアジポイルオキシド、ポリピメロイルオキシド、ポリスベロイルオキシド、ポリアゼラオイルオキシド、ポリセバコイルオキシド等のジカルボン酸の重縮合物が挙げられる。これらのなかでも、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコー

9

ル、ポリカプロラクトントリオール、ポリエチレンカーボネート、ポリペンタメチレンカーボネート、ポリヘキサメチレンカーボネート、ポリアジポイルオキシド、ポリアゼラオイルオキシド、ポリセバコイルオキシドを用いるのが好ましい。

【0026】上記有機ポリマーは単独であっても、複数のポリマーの混合であってもよい。また、有機ポリマーの主鎖は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記以外の任意の繰り返し単位を有するポリマー鎖を含んでもよい。さらに、上記ポリマー以外に加熱によっても除去され難いポリマーを一部混合して用いても良い。これに該当するポリマーとしては、ポリイミド、ポリイミン、ポリアミド、ポリベンゾイミダゾール、ポリ尿素、ポリスルホン、ポリシロキサンなどが挙げられる。本発明における有機ポリマーの添加量は、アルコキシシラン類1重量部に対し $10^{-2}$ ~100重量部、好ましくは $10^{-1}$ ~10重量部、さらに好ましくは $10^{-1}$ ~5重量部である。有機ポリマーの添加量が $10^{-2}$ 重量部より少ないと多孔体が得られず、また100重量部より多くても、十分な機械強度を有する多孔性シリカが得られず、実用性に乏しい。

【0027】有機ポリマーの分子量は数平均で100~100万であることが好ましい。ここで注目すべきことは、多孔性シリカの空孔の大きさは、有機ポリマーの分子量にあまり依存せず、きわめて小さくかつ均一なことである。これは高機械強度を発現するためにきわめて重要である。アルコキシシランの加水分解には水が必要である。アルコキシシランに対する水の添加は液体のまま、あるいはアルコールや水溶液として加えるのが一般的であるが、水蒸気の形で加えてもかまわない。水の添加を急激におこなうと、アルコキシシランの種類によっては加水分解と縮合が速すぎて沈殿を生じる場合があるため、水の添加に充分な時間をかける、均一化させるためにアルコールなどの溶媒を共存させる、低温で添加する、などの手法が単独または組み合わせて用いられる。

【0028】本発明においてアルコキシシランの加水分解、脱水縮合反応を促進するための触媒として機能する物質を添加してもよい。触媒として機能する物質の具体例としては、塩酸、硝酸、硫酸、蟻酸、酢酸、蔞酸、マレイン酸などの酸類が好ましい。これらの触媒の添加量はアルコキシシラン1モルに対し1モル以下、好ましくは $10^{-1}$ モル以下が適当である。1モルより多いと沈殿物が生成し、均一な多孔質体が得られない場合がある。

【0029】本発明のようなハイブリッド体を経由した多孔性シリカ薄膜の製造において、溶媒の存在は必ずしも必須ではないが、アルコキシシラン類と有機ポリマーとを溶解するものであれば、特に限定することなく用いることが可能である。用いられる溶媒の例としては、炭素数1~4の一価アルコール、炭素数1~4の二価アル

(6)

10

コール、グリセリンなどおよびそれらのエーテルまたはエステル化物、例えば、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、2-エトキシエタノール、プロピレングリコール、モノメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートあるいはホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N-ホルミルモルホリン、N-アセチルモルホリン、N-ホルミルピペリジン、N-アセチルピペリジン、N-ホルミルピロリジン、N-アセチルピロリジン、N,N'-ジホルミルピペラジン、N,N'-ジアセチルピペラジンなどのアミド類、 $\gamma$ -ブチロラクトンのようなラクトン類、テトラメチルウレア、N,N'-ジメチルイミダゾリジノンなどのウレア類などが挙げられる。これらは単独、または混合物として用いても良い。

【0030】その他、所望により、例えば感光性付与のための光触媒発生剤、基板との密着性を高めるための密着性向上剤、長期保存のための安定剤など任意の添加物を、本発明の趣旨を損なわない範囲で本発明の組成物に添加することができる。本発明において、薄膜の形成は基板上に上記の製造法によって得られた混合物を塗布することによって行う。膜形成方法としては流延、浸漬、スピンコートなどの周知の方法で行うことができるが、半導体素子の多層配線構造体用の絶縁層の製造に用いるにはスピンコートが好適である。薄膜の厚さは組成物の粘度や回転速度を変えることによって0.1 $\mu$ m~10 $\mu$ mの範囲で制御できる。10 $\mu$ mより厚いとクラックが発生する場合がある。半導体素子の多層配線構造体用の絶縁層としては、通常0.5 $\mu$ m~5 $\mu$ mの範囲で用いられる。

【0031】基板としてはシリコン、ゲルマニウム等の半導体基板、ガリウム-ヒ素、インジウム-アンチモン等の化合物半導体基板等を用いこともできるし、これらの表面に他の物質の薄膜を形成したうえで用いることも可能である。この場合、薄膜としては、アルミニウム、チタン、クロム、ニッケル、銅、銀、タンタル、タングステン、オスミウム、白金、金などの金属の他に、二酸化ケイ素、フッ素化ガラス、リンガラス、ホウ素-リンガラス、ホウケイ酸ガラス、多結晶シリコン、アルミナ、チタニア、ジルコニア、窒化シリコン、窒化チタン、窒化タンタル、窒化ホウ素、水素化シルセスキオキサン等の無機化合物、メチルシルセスキオキサン、アモルファスカーボン、フッ素化アモルファスカーボン、ポリイミド、その他任意の有機ポリマーからなる薄膜を用いることができる。

【0032】以上のようにして得られる組成物を成形す



(7)

11

ることにより薄膜を形成させ、得られた薄膜中のシリカ前駆体（ゾル）を50～300℃でゲル化させることによって、シリカゲル／有機ポリマー複合体（ハイブリッド体）薄膜が得られる。より好ましいゲル化温度範囲は60～200℃である。この温度範囲でゲル化を行うことによって、ゲル化が十分に進行し、シリカ骨格が強固になる。60℃以下であると、ゲル化が十分に進まないで、収縮が起こるし、シリカ骨格が脆弱で、結果的に多孔体薄膜の機械的強度が得られない。また有機ポリマーの沁み出しが起こる場合もある。また300℃以上で

【0033】本発明で得られるハイブリッド体の形成における有機ポリマーの役割は重要である。というのは、有機ポリマーは50～300℃でゾルからゲルへ移行する場合でも実質的に反応系内に残存しているので、ゾル粒子は膨潤状態のままその大きさや形態を維持しつつゲル体となることができ、その後の工程で有機ポリマーがハイブリッド体から抜き去られて多孔体が形成される場合にその空孔率を十分に高めることができる。本発明における多孔性シリカ薄膜は、ハイブリッド体薄膜に300～500℃の熱をかけて有機スペーサーの大部分を除去することによって得られる。加熱温度をこの範囲制御することで、多孔性シリカ薄膜中の有機ポリマーに由来する残存物の量が3～15重量%になる。残存物組成は、加熱によっても分解せずにそのまま残るもの、分解生成物、およびそれらの混合物からなるものと考えられる。より好ましい温度は350～425℃である。

【0034】300℃よりも低いと有機スペーサーの除去が不十分で、有機物が多孔性シリカ薄膜中に多量に残るため、誘電率の低い多孔性シリカ薄膜が得られない危険がある。逆に500℃よりも高い温度で処理することはLSIの製造工程で用いるのは不可能である。加熱時間は1分～24時間の範囲で行うことが好ましい。1分より少ないとポリマーの蒸散や分解が十分進行しないので、得られる多孔質シリカ薄膜に有機物が多量に残存し、特性が悪化する。また、通常熱分解や蒸散は24時間以内に終了するので、これ以上長時間の焼成はあまり意味をなさない。

【0035】有機ポリマーの除去は窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性雰囲気で行ってもよいし、空気中または酸素ガスを混入させたりといった酸化性雰囲気で行うことも可能である。一般的に、酸化性雰囲気を用いることによって除去温度や時間が低減する傾向にある。また、雰囲気中にアンモニア、水素などが存在していると、同時にシリカ中に残存しているシラノール基が反応して水素化あるいは窒化され、多孔質シリカ薄膜の吸湿性を低減させ、誘電率の上昇を抑制することもできる。

【0036】得られた多孔性シリカ薄膜をシリル化剤で

12

処理すると、吸水性が抑えられ、さらに誘電率の安定化が可能になるし、また他の物質との接着性を向上させたりできる。用いることのできるシリル化剤の例としては、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランなどのアルコキシシラン類、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、メチルクロロジシラン、トリフェニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、ジフェニルジクロロシランなどのクロロシラン類、ヘキサメチルジシラザン、N、N'ービス（トリメチルシリル）ウレア、Nートリメチルシリルアセトアミド、ジメチルトリメチルシリルアミン、ジエチルトリエチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾールなどのシラザン類などが挙げられる。シリル化の方法は塗布、浸漬、蒸気暴露などの方法で行う。

【0037】以上の方法により得られた多孔性シリカ薄膜は、その構造が空孔率が大きくて、誘電率は十分に低く、また細孔径が均一で、しかもシリカ骨格は強固な構造となっているため、密着力および機械的強度は極めて高い。一例として、空孔率が53%で、平均孔径が2.9nmで、10nm以上の孔が実質上存在せず、引っ張り強度が50MPa（密着力は50MPa以上）の多孔性シリカ薄膜が挙げられ、LSI多層配線用基板や半導体素子の絶縁膜用として最適である。本発明により得られる多孔性シリカ薄膜は、薄膜以外のバルク状の多孔性シリカ体、例えば光学的膜や触媒担体はじめ断熱材、吸収剤、カラム充填材、ケーキング防止剤、増粘剤、顔料、不透明化剤、セラミック、防煙剤、研磨剤、歯磨剤などとして使用することも可能である。

【0038】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例などを示すが、本発明の範囲はこれらにより何ら限定されるものではない。多孔性シリカ薄膜の評価は下記の装置、方法を用いて行った。

(1) 空孔率、平均孔径、孔径分布：シリコンウェハー上の薄膜を削り取って、窒素吸着式ポロシメーター（クアンタクローム社製オートソープ1）を用いて測定した。空孔率は、あらかじめ用意したバルク体の密度と比較して求めた。最大孔径はV/r値で $10^{-3}$ 以下になったときの孔径を採用した。

(2) 比誘電率：TINを表面に形成したシリコンウェハー上に多孔質膜を形成後、この薄膜の上部にSUS



(8)

13

(ステンレス鋼)製のマスクを通してアルミニウムを蒸着し、直径1.7mmの電極を作製し、インピーダンスアナライザを用いて1MHzにおける比誘電率(k)を求めた。

【0039】(3)機械的強度(密着性、引っ張り強度):膜の密着性および引っ張り強度はシリコンウェハー上の膜に10nmの膜厚でSiO<sub>2</sub>をスパッタし、SiO<sub>2</sub>膜の上にエポキシ樹脂で鋳を接着して5つの資料を作成して、引っ張り試験機で5つの資料の平均値として評価した。測定温度は25℃である。

(4)残留物の含有率:シリコンウェハー上の多孔性シリカ薄膜を削り取って、島津製作所製、熱重量分析機:TGA-50を用いて室温から20℃/分で425℃まで昇温し、425℃で120分間保持した前後の重量差から求めた。

【0040】

【実施例1】メチルトリメトキシシラン7.0gとポリエチレングリコールモノメタクリレート(分子量500)5.2gを、エタノール10.0g、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート2.0gの混合溶媒に溶解した後、この溶液に水3.0gと0.1N硫酸1.5gを加え、室温で2時間攪拌した。この溶液2gを、窒化ケイ素薄膜を化学気相法により予めコーティングしておいた6インチシリコンウェハー上に滴下し、毎分1500回転の速度で回転して塗布した。次にホットプレート上で大気中120℃で1分加熱後、窒素雰囲気下のキュア炉にて200℃で1時間、次いで425℃で1時間、加熱処理し、厚さ1.01μmの多孔性シリカ薄膜を得た。

【0041】得られた多孔性シリカ薄膜の窒素吸着法によって求められた空隙率は53%であり、平均孔径2.9nm、10nm以上の孔は事実上存在しないことがわかった。TiN膜上に形成した多孔質膜の1MHzにおける比誘電率は2.1であり、SiO<sub>2</sub>の誘電率である4.5を大きく下回っていた。TGA(熱重量分析)により求められた残留物量は5.2重量%であった。更に、得られた薄膜の力学強度試験では、材料の凝集破壊が起こり、その値が50MPaであり(従って密着性は50MPa以上)、この多孔性シリカ薄膜は半導体層間絶縁膜材料として好ましい誘電率、細孔径、細孔分布および機械的強度を有するものである。

【0042】

【実施例2】実施例1において、有機ポリマーをポリエチレングリコールジメタクリレート(分子量400)

5.2gとする以外は同様の方法で、膜厚が0.95μmの多孔性シリカ薄膜を得た。TiN膜上に形成した多孔質膜の比誘電率は1.9であり、平均孔径は3.5nmで10nm以上の孔は存在しなかった。TGAによる残留物量は4.9重量%であった。また、材料の凝集破壊強度は55MPa(密着力は55MPa以上)であっ

14

た。従って得られた多孔性シリカ薄膜は半導体層間絶縁膜材料として好ましい特性を有するものである。

【0043】

【実施例3】有機ポリマーをポリエチレンアジペートモノアクリレート(分子量400)5.2gとし、キュア炉での加熱温度を450℃とする以外は実施例1と同様の方法で、膜厚が0.97μmの多孔性シリカ薄膜を得た。TiN膜上に形成した多孔質膜の比誘電率は2.5あり、平均孔径は3.5nmで、20nm以上の孔は存在しなかった。TGAによる残留物量は12.5重量%であった。また材料の凝集破壊強度は45MPa(密着力は45MPa以上)であった。従って得られた多孔性シリカ薄膜は半導体層間絶縁膜材料として好ましい特性を有するものである。

【0044】

【実施例4】実施例1において、メチルトリメトキシシランに代えてテトラエトキシシラン12.0g(58.0mmol)を用いて、ポリエチレングリコールモノメタクリレート(分子量500)10.4gを用いた以外は実施例1と同様な方法で厚さ0.98μmの多孔性シリカ薄膜を得た。得られた多孔性シリカ薄膜は、誘電率が2.2、平均孔径が6.2nmであり、30nm以上の孔は存在しなかった。TGA上の重量減少は6.3重量%で良好であった。さらに、引っ張り強度は48MPa(密着力は48MPa以上)であった。

【0045】

【比較例1】実施例1において、有機ポリマーをポリエチレングリコールジメチルエーテル(分子量500)5.2gとした以外は、実施例1と同様の操作で、膜厚が0.89μmの多孔性シリカ薄膜を得た。誘電率は2.0、平均孔径は3nmだった。この材料は機械強度測定試験において、基板との界面で剥離が起こり、この場合の密着力は15MPa(凝集破壊強度は15MPa以上)であり、半導体層間絶縁膜材料として満足できるものではない。

【0046】

【比較例2】テトラエトキシシラン12.0g(58mmol)、ポリエチレングリコールモノメタクリレート(平均分子量360)6.8g、ポリエチレングリコールジメタクリレート(平均分子量540)3.4gをN-メチルピロリドン20.0g、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート10.0gの混合溶媒に溶解し、この溶液に水7.5gと0.1N硝酸1.5gを加え、室温で2時間攪拌した。この溶液にジクミルパーオキサイド0.5gを添加し、窒化ケイ素薄膜を化学気相法により予めコーティングしておいたシリコンウェハー上に毎分1500回転の速度で回転塗布し、120℃にて1時間、180℃にて1時間加熱して、厚さ0.41μmの複合体の薄膜を得た。この試料を窒素雰囲気下450℃にて1時間焼成し、有機ポリマー分を焼失させ、厚

(9)

15

さ0.23  $\mu\text{m}$ の多孔性シリカ薄膜を得た。残留物量は1.8重量%であった。この場合の凝集破壊強度は25 MPa（密着力は25 MPa以上）であり、半導体層間絶縁膜材料として満足できるものとはいえない。

【0047】

16

【発明の効果】本発明により得られた多孔性シリカ薄膜は、空孔率が大きくて誘電率が低く、細孔径は均一で、かつシリカ骨格が強固であるため、密着力および引っ張り強度は従来品に比べて格段に向上した。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G072 AA28 BB09 BB15 EE05 EE07  
 FF09 GG01 HH30 JJ11 JJ38  
 JJ47 KK01 LL06 LL11 LL15  
 MM01 MM02 MM36 NN21 PP17  
 RR05 RR12 TT30 UU30  
 4M104 EE14 HH09  
 5F033 RR09 SS22 WW00 WW02 XX12  
 XX23  
 5F058 BA10 BA20 BC05 BC20 BF46  
 BH01 BJ01 BJ02